

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 11-100721	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-100721
(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 4 月 13 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) April 13 days
(54) 【発明の名称】 極細マルチフィラメント及びその製造法	(54) [Title of Invention] ULTRAFINE MULTIFILAMENT AND ITS PRODUCTION METHOD
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
D01F 6/62 306	D01F 6/62 306
303	303
// D01D 5/088	// D01D 5/088
【F I】	[FI]
D01F 6/62 306 P	D01F 6/62 306 P
303 J	303 J
D01D 5/088	D01D 5/088
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 2	[Number of Claims] 2
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 6	[Number of Pages in Document] 6
(21) 【出願番号】 特願平 9-258769	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-258769
(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 9 月 24 日	(22) [Application Date] 1997 (1997) September 24 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000000033	[Applicant Code] 000000033
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社	[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-053-5364)
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome 2-6
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 藤本 克宏	[Name] Fujimoto Katsuhiro
【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 100 番地 旭化成工業株式会社内	[Address] Inside of Miyazaki Prefecture Nobeoka City Asahi-cho 6-Chome 4 100 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(72) 【発明者】

【氏名】小柳 正

【住所又は居所】宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化
(57) 【要約】

【課題】 人工皮革、スエード調繊維物用として有用な、易染性、堅牢性、耐摩耗性に優れたポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメント及びその製造法の提供。

【解決手段】 酸性分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーからなり、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.80、単繊維繊度0.2デニール以下のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメント。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーからなり、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8、単繊維繊度0.2デニール以下のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメント。【請求項2】 酸性分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーを熔融紡糸するに際し、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8のポリエステルポリマーを用い、孔数100ホール以上、孔径0.2mm ϕ 以下の紡糸孔より紡出し、紡口直下1cmの雰囲気温度を100℃以下に急冷して紡糸することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、易染性と耐摩耗性に優れた人工皮革、スエード調繊維物用のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、人工皮革やスエード調繊維物は家具用資材や衣料用として広く利用されている。これらの、人工皮革やスエード調繊維物には、単繊維繊度が0.3デニール以下の極

(72) [Inventor]

[Name] Koyanagi righteous

(57) [Abstract]

[Problem] Offer of poly trimethylene terephthalate ultra fine multifilament and its production method which are superior in useful, the ease of dyeing, fastness and wear resistance as artificial leather and one for sueding knit or woven fabric.

[Means of Solution] As acidic component to consist of polyester polymer which trimethylene glycol 80 mole% or greater is contained making use of terephthalic acid, as glycol component, intrinsic viscosity $[\eta]$ poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of 0.4 to 0.80 and single filament fineness 0.2 denier or less.

[Claim(s)]

[Claim 1] As acidic component to consist of polyester polymer which trimethylene glycol 80 mole% or greater is contained making use of terephthalic acid, as glycol component, intrinsic viscosity $[\eta]$ poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of 0.4 to 0.8 and single filament fineness 0.2 denier or less.[Claim 2] As acidic component when polyester polymer which trimethylene glycol 80 mole% or greater is contained the melt spinning is done making use of terephthalic acid, as glycol component, production method of the poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament which designates that intrinsic viscosity $[\eta]$ above number of holes 100 hole, spinning it does from spinneret hole of hole diameter 0.2 mm diameter or less making use of polyester polymer of 0.4 to 0.8, the quench does atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm in 100 °C or below and yarn-spinning it does as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament for artificial leather, sueding knit or woven fabric which is superior in ease of dyeing and wear resistance.

[0002]

[Prior Art] Until recently, artificial leather and sueding knit or woven fabric are utilized widely as the material and clothing for furniture. single filament fineness

細マルチフィラメントが多く用いられている（特開昭55-80582号公報など）。極細マルチフィラメントの素材として、汎用的にはナイロン6やナイロン66などのポリアミドや、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルが用いられている。しかし、ポリアミドからなる極細マルチフィラメントは、この素材固有の特性から耐候性が悪く、資材や衣料用製品を5年～10年と長期間使用し続けると黄変したり、色あせするなどの欠点がある。

【0003】一方、ポリエチレンテレフタレートからなる極細マルチフィラメントは、優れた耐候性を有するものの、耐磨耗性に劣るという欠点がある。すなわち、ポリエチレンテレフタレートからなる極細マルチフィラメントを用いた人工皮革やスエード調編み織物を、長期間使用し続けると耐磨耗性が問題となる。例えばイス貼り用に使用した場合には、肘掛け部の極細マルチフィラメントが切断して脱落し、いわゆる「テカリ」や「ハゲ」状になる欠点がある。この問題は、ポリエチレンテレフタレートからなる極細マルチフィラメントのモジュラスが高すぎるためと考えられている。

【0004】更に、ポリアミドとポリエチレンテレフタレートに共通して、これらからなる極細マルチフィラメントは、その単繊維織度の細さ故に、発色性が劣るという欠点があった。すなわち、単繊維織度が0.3デニール以下になると、単繊維内で光の乱反射が起こり発色が悪くなる。このために、通常の染色では十分な発色性が得られていないのが現状である。

【0005】従って、易染性、堅牢性と耐磨耗性が改良された極細マルチフィラメントの出現が強く求められていた。一方、特開平8-232117号公報には、ポリプロピレンテレフタレートからなる極細糸が提案されている。しかし、該極細糸は固有粘度が極めて高いため、易染性に欠ける難点がある。また、本発明者らの検討によれば、かかる高固有粘度では、0.20デニール未満の極細マルチフィラメントを得ようとすると、紡糸性が極めて不良となり工業的に安定な製造が不可能であった。さらに、得られる極細マルチフィラメントの染色性も易染性に劣るものであった。

【0006】

ultrafine multifilament of 0.3 denier or less is used for these, artificial leather and thesueding knit or woven fabric, mainly, (Such as Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-80582 disclosure). As material of ultrafine multifilament, nylon 6 or nylon 66 or other polyamide and polyethylene terephthalate or other polyester are used for the common. But, when as for ultrafine multifilament which consists of polyamide, weather resistance is bad from characteristic of this material peculiar, 5 year to 10 year and long term use continues to do material and clothing product yellowing it does, there is another deficiency which color fading is done.

[0003] On one hand, ultrafine multifilament which consists of polyethylene terephthalate although it possesses weather resistance which is superior, is a deficiency that is inferior to the wear resistance. When long term use it continues to do artificial leather and sueding knit fabric which uses the ultrafine multifilament which consists of, namely, polyethylene terephthalate, wear resistance becomes problem. When you use for one for example chair pasting, ultrafine multifilament of the armrest section cutting off, it falls off, so-called "shininess" and there is a deficiency which becomes "ja1 ケ" condition. This problem is thought for sake of modulus of ultrafine multifilament which consists of polyethylene terephthalate is too high.

[0004] Furthermore, being in common to polyamide and polyethylene terephthalate, as for the ultrafine multifilament which consists of these, detail of single filament fineness there was a deficiency that color development is inferior to reason. When namely, single filament fineness becomes 0.3 denier or less, diffuse reflectance of light happens inside the single fiber and color development becomes bad. Because of this, with conventional dyeing fact that sufficient color development is not acquired is present state.

[0005] Therefore, appearance of ultrafine multifilament where ease of dyeing, fastness and the wear resistance are improved was strongly sought. On one hand, ultrafine yarn which consists of polypropylene terephthalate is proposed to the Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-232117 disclosure. But, as for said ultrafine yarn because inherent viscosity quite is high, there is a difficulty which is lacking in ease of dyeing. In addition, according to examination of these inventors, with this high inherent viscosity, when it tries to obtain ultrafine multifilament under 0.20 denier, spinning property became quite deficiency and stable production was impossible in industrially. Furthermore, it was something where also dyeing behavior of the ultrafine multifilament which is acquired is inferior to ease of dyeing.

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来のナイロンやポリエチレンテレフタレートなどの極細マルチフィラメントの欠点を改良し、易染性、堅牢性と耐摩耗性に優れた人工皮革、スエード調編織物用の極細マルチフィラメント、及び、その安定な製造法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の上記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエステルポリマーからなる特定の極細マルチフィラメントとすることにより、易染性、堅牢性と耐摩耗性に優れた人工皮革、スエード調編織物用の極細マルチフィラメントが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は下記の通りである。

1) 酸性分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーからなり、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8、単繊維織度0.2デニール以下のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメント。

【0009】2) 酸性分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーを熔融紡糸するに際し、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8のポリエステルポリマーを用い、孔数100ホール以上、孔径0.2mm ϕ 以下の紡糸孔より紡出し、紡口直下1cmの雰囲気温度を100°C以下に急冷して紡糸することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントの製造法。

【0010】以下、本発明につき詳述する。本発明の極細マルチフィラメントは、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有することからなるポリトリメチレンテレフタレートであることが必要である。本発明において、トリメチレングリコールとしては、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,1-プロパンジオール、2,2-プロパンジオールあるいは、これらの混合物の中から選ばれるが、安定性の観点から1,3-プロパンジオールが特に好ましい。トリメチレングリコールの含有比率は、グリコール成分の80モル%以上であることが必要である。80モル%未満では、易染性や耐摩耗性、染色堅牢性などが低下し、本発明の目的が達成されない。好ましくは、90モル%以上である。

[Problems to be Solved by the Invention] Ultrafine multifilament for artificial leather and sueding knit or woven fabric to which this invention improves the above-mentioned conventional nylon and deficiency of polyethylene terephthalate or other ultrafine multifilament, is superior in the ease of dyeing, fastness and wear resistance, it is something which designates that and stable production method are offered as object.

[0007]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, in order that conventional above-mentioned deficiency is solved, as for result of repeating diligent investigation, you discovered the fact that ultrafine multifilament for artificial leather and sueding knit or woven fabric which are superior in the ease of dyeing, fastness and wear resistance by making specific ultrafine multifilament which consists of specific polyester polymer, is acquired, forming this invention reached the point of.

[0008] Namely, this invention is below-mentioned sort.

1) as acidic component to consist of polyester polymer which trimethylene glycol the 80 mole% or greater is contained making use of terephthalic acid, as glycol component, intrinsic viscosity $[\eta]$ the poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of 0.4 to 0.8 and single filament fineness 0.2 denier or less.

[0009] 2) as acidic component when polyester polymer which trimethylene glycol 80 mole% or greater is contained melt spinning is done making use of terephthalic acid, as glycol component, the production method of poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament which designates that intrinsic viscosity $[\eta]$ above number of holes 100 hole, the spinning it does from spinneret hole of hole diameter 0.2 mm diameter or less making use of polyester polymer of 0.4 to 0.8, quench does atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm in 100 °C or below and the yarn-spinning it does as feature.

[0010] You detail below, concerning this invention. As for ultrafine multifilament of this invention, it is necessary as glycol component to be a poly trimethylene terephthalate which consists of fact that 80 mole% or greater it contains trimethylene glycol. Regarding to this invention, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 1,1-propanediol and 2,2-propanediol, it is chosen from midst of these blend, as trimethylene glycol, but the 1,3-propanediol especially is desirable from viewpoint of stability. As for content of trimethylene glycol, it is necessary to be a 80 mole% or greater of the glycol component. Under

【0011】本発明に用いるポリトリメチレンテレフタレートには、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、酸成分としてイソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などや、グリコール成分としてエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリオキシアルキレングリコールなどのグリコール成分が共重合されていても良い。また、必要に応じて各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤などを共重合または混合しても良い。

【0012】本発明に用いるポリトリメチレンテレフタレートは、公知の方法により重合することができる。本発明の極細マルチフィラメントは、ポリトリメチレンテレフタレートの極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8であることが必要である。極限粘度 $[\eta]$ が0.8を超えると、後述するように、極細マルチフィラメントを安定して製造することができない。また、染色性も劣るものとなる。0.4未満だと、極細マルチフィラメントの強度など機械的物性が低下するとともに、耐摩耗性が劣るものとなる。好ましい極限粘度 $[\eta]$ は、0.45~0.75である。

【0013】本発明の極細マルチフィラメントは、単繊維織度が0.2デニール以下であることが必要である。単繊維織度が0.2デニールを超えると、人工皮革やスエード調編織物に使用した場合に表面の品位が悪く、また風合いも不良となる。単繊維織度は、小さいほど人工皮革やスエード調編織物の風合いは良好となるが、現在の技術水準では、直接紡糸法で得られるのは約0.05デニールが下限である。安定した製造と、良好な製品風合いを得るのに好ましい単繊維織度は、0.05~0.15デニールである。

【0014】次に、本発明の極細マルチフィラメントを安定して提供する製造法につき説明する。本発明の製造法は、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを80モル%以上含有するポリエステルポリマーを溶融紡糸するに際し、極限粘度 $[\eta]$ が0.4~0.8のポリエステルポリマーを用い、孔数100ホール以上、孔径0.2mm以下、紡糸孔より紡出し、紡口直下1cmの雰囲気温度を100℃以下にして紡糸することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントの製造法である。

80 mole%, ease of dyeing and wear resistance and dye fastness etc decrease, the object of this invention is not achieved. It is a preferably and a 90 mole% or greater.

[0011] In range which does not impair effect of according to need and the this invention, ethyleneglycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol and polyoxyalkylene glycol or other glycol component are good to the poly trimethylene terephthalate which is used for this invention, being copolymerized isophthalic acid, the succinic acid, adipic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid etc and, as glycol component as acid component. In addition, according to need various additive, or it is good copolymerizing mixing for example matting agent, heat stabilizer, flame retardant, antistatic agent and foam inhibitor etc.

[0012] You can polymerize poly trimethylene terephthalate which is used for this invention, with the known method. As for ultrafine multifilament of this invention, it is necessary for intrinsic viscosity $[\eta]$ of the poly trimethylene terephthalate to be 0.4 to 0.8. When intrinsic viscosity $[\eta]$ exceeds 0.8, as mentioned later, stabilizing the ultrafine multifilament, it is not possible to produce. In addition, it becomes something where also dyeing behavior is inferior. When it is under 0.4, as mechanical property such as strength of ultrafine multifilament decreases, it becomes something where wear resistance is inferior. Desirable intrinsic viscosity $[\eta]$ is 0.45 to 0.75.

[0013] As for ultrafine multifilament of this invention, it is necessary for single filament fineness to be the 0.2 denier or less. When single filament fineness exceeds 0.2 denier, quality of surface is bad when you use for artificial leather and sueding knit or woven fabric, in addition also texture becomes defect. As for single filament fineness, when it is small, as for texture of the artificial leather and sueding knit or woven fabric it becomes good, but with present technology level, as for being acquired with direct spinning method approximately 0.05 denier is lower limit. Desirable single filament fineness is 0.05 to 0.15 denier in order to obtain production and the good product texture which it stabilizes.

[0014] Next, stabilizing ultrafine multifilament of this invention, you explain concerning the production method which it offers. As acid component when polyester polymer which trimethylene glycol 80 mole% or greater is contained the melt spinning is done making use of terephthalic acid, as glycol component, intrinsic viscosity $[\eta]$ above the number of holes 100 hole, spinning it does production method of this invention, from spinneret hole of the hole diameter 0.2 mm diameter or less making use of polyester polymer of 0.4 to 0.8, it is a production method of the poly

【0015】本発明の製造法において、ポリトリメチレンテレフタレート of 極限粘度 $[\eta]$ は 0.4 ~ 0.8 であることが重要である。極限粘度 $[\eta]$ が 0.8 を超えると、いかに紡糸温度を高くしても溶融粘度が高く、単繊維繊度 0.2 デニール以下の極細マルチフィラメントを安定して製造することができない。極限粘度が 0.4 未満であると、紡口直下を急冷する方法を採用しても、紡出後のポリマーが液滴状に不均一となり、均一な繊維が得られない現象（ドリッピング）を起こし、安定した紡糸が困難となる。好ましい極限粘度 $[\eta]$ は、0.45 ~ 0.75 である。

【0016】本発明の製造法では、孔数 100 ホール以上、孔径 0.2 mm ϕ 以下の紡糸孔より紡出することが必要である。孔数が 100 ホールよりも少ない場合には、紡糸機内でのポリマーの分解が生じる。また、孔数が多くなり過ぎると、孔の占める面積が大きくなり、これに伴いポリマーの滞留時間が長くなり、しかも孔によって滞留時間が大きく異なってしまう。従って孔数は 1000 ホール以下が好ましい。より好ましくは 300 ~ 500 ホールである。

【0017】孔径が 0.2 mm ϕ よりも大きい場合には、紡口直下をいかに急冷してもドリッピングが解消されず安定した紡糸が困難となる。孔径は小さくてもかまわないが、現在の紡口製造技術、異物による孔の詰まりなどを考慮に入れると 0.02 mm ϕ が下限である。好ましい孔径は 0.05 ~ 0.15 mm ϕ であり、特に好ましくは 0.08 ~ 0.12 mm ϕ である。

【0018】本発明の製造法では、紡口直下 1 cm の雰囲気温度を 100 °C 以下に急冷することに大きな特徴がある。単繊維繊度が 0.2 デニール以下と極めて小さいことから、紡糸孔 1 ホール当たりのポリマー吐出量が少なく、従来の紡糸法では紡口直下でドリッピングが生じる。本発明では、紡口直下を 100 °C 以下に急冷することによりこのドリッピングを解消し、安定した紡糸を実現した。紡口直下 1 cm の雰囲気温度が 100 °C を越えると、ポリマー粘度をいかに調整してもドリッピングが生じ、安定した紡糸が困難となる。紡口直下 1 cm の雰囲気温度は、低いほどドリッピングが解消されるが、温度を制御する上では室温より少し高い 30 °C 以上が好ましい。より好ましくは 50 °C ~ 90 °C である。

trimethylene terephthalate ultrafine multifilament which designates that yarn-spinning it does as feature with the atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm as 100 °C or below.

[0015] In production method of this invention, as for intrinsic viscosity $[\eta]$ of poly trimethylene terephthalate it is important to be a 0.4 to 0.8. When intrinsic viscosity $[\eta]$ exceeds 0.8, how making spinning temperature high, melt viscosity stabilizing ultrafine multifilament of single filament fineness 0.2 denier or less, cannot be high, produce. When intrinsic viscosity is under 0.4, adopting method which spinneret directly below the quench is done, polymer after spinning becomes nonuniform in the droplet, phenomenon (dripping) where uniform fiber is not acquired happens, yarn-spinning which is stabilized becomes difficult. Desirable intrinsic viscosity $[\eta]$ is 0.45 to 0.75.

[0016] With production method of this invention, above number of holes 100 hole, spinning it is necessary from spinneret hole of hole diameter 0.2 mm diameter or less to do. When number of holes it is little in comparison with 100 hole, polymer decomposition inside spinning machine occurs. In addition, when number of holes becomes too many, surface area which hole occupies becomes large, residence time of polymer is long attendant upon this or, residence time differs largely furthermore depending upon the hole. Therefore number of holes below 1000 hole is desirable. It is a more preferably 300 to 500 hole.

[0017] When hole diameter it is large in comparison with 0.2 mm diameter, how quench doing spinneret directly below, dripping is not cancelled and yarn-spinning which is stabilized becomes difficult. Being small, you are not concerned, hole diameter, but present spinneret production technology and when plugging etc of hole due to foreign matter are inserted inconsideration 0.02 mm diameter is lower limit. Desirable hole diameter is 0.05 to 0.15 mm diameter, is particularly preferably 0.08 to 0.12 mm diameter.

[0018] With production method of this invention, atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm in 100 °C or below there is a major feature in quench doing. single filament fineness 0.2 denier or less quite from small thing, amount of extruded polymer per spinneret hole 1 hole is little, with conventional spinning method dripping occurs with spinneret directly below. With this invention, this dripping was cancelled spinneret directly below by quench doing in 100 °C or below, yarn-spinning which is stabilized was actualized. When atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm exceeds 100 °C, how adjusting the polymer viscosity, dripping occurs, yarn-spinning which is stabilized

【0019】紡口直下1cmの雰囲気温度を100℃以下に保つ方法として、例えば、紡口の吐出面を除く下面を断熱性の優れた断熱板で覆う方法や、紡口直下へ冷却風を直接吹き付ける方法などが採用される。より好ましくは、これらを組み合わせると良い。紡口から吐出され、紡口直下で急冷された繊維束は引き取られて未延伸糸として巻き取られ、公知の方法で延伸される。引き取りに際しては、繊維束を集束し、公知の給油や予備交絡を付与する。

【0020】なお、繊維束を集束するにあたり集束位置を、紡口下部のできるだけ上位置で行うことが、空気抵抗を少なくする目的から好ましい。例えば、紡口下部10cm～40cm、好ましくは20cm～30cmである。未延伸糸の巻き取り速度は、1000～2500m/分の比較的低速が採用される。特開平8-232117号公報のごとく2500～4000m/分の高速では、単繊維繊度0.3デニール以上では紡糸可能であるが、本発明のように単繊維繊度が0.2デニール以下の極細マルチフィラメントでは連続して安定な製造が困難となる場合がある。更に、単繊維繊度が0.2デニール以下で紡糸速度をあまり高速にすると、紡糸過程で分子の結晶化が進みすぎ、後に続く延伸で十分な配向延伸ができない場合が生じる。

【0021】本発明の極細マルチフィラメントの延伸は、未延伸糸を一旦巻き取った後延伸しても良く、または一旦巻き取ることなく2つ以上のゴデットロール間で連続して延伸しても良い。延伸倍率は、通常2～4倍が採用される。延伸温度は、30℃～80℃、好ましくは35℃～70℃が良い。延伸温度が30℃未満では、延伸の際に糸切れが多発して連続した延伸が難しくなる傾向がある。延伸温度が80℃を越えると、延伸ロールなどで滑り性が悪くなり、単糸切れが多発し安定な延伸が困難となる傾向がある。延伸後の熱処理は、90℃～200℃、好ましくは100℃～190℃で行うのが良い。

becomes difficult. As for atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm, low extent dripping is cancelled, but when controlling temperature, 30 °C or higher which is a little higher than the room temperature is desirable. It is a more preferably 50 °C to 90 °C.

[0019] Bottom surface which excludes discharge surface of for example spinneret as method which maintains atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm at 100 °C or below, method of covering with thermally insulating sheet where insulating ability is superior. method etc which blows cooling air directly is adopted to spinneret directly below. more preferably, these combination it is good. It discharges from spinneret, fiber bundle which quench is done being received, is retracted with spinneret directly below is drawn with known method as the unstretched fiber. In case of take up, fiber bundle converging is done, oil feed and the preparatory entanglement of public knowledge are granted.

[0020] Furthermore, when fiber bundle converging is done, converging position, for the spinneret bottom to do as much as possible with upper position, it is desirable from the objective which decreases air resistance. It is a for example spinneret bottom 10 cm to 40 cm and a preferably 20 cm to 30 cm. As for windup velocity of unstretched fiber, 1000 to 2500 m/min low speed is adopted relatively. As though it is a Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-232117 disclosure, with high speed of 2500 to 4000 m/min, with single filament fineness 0.3 denier or greater it is a spinnable, but like this invention single filament fineness continuing, with ultrafine multifilament of 0.2 denier or less there are times when stable production becomes difficult. Furthermore, single filament fineness being 0.2 denier or less, when spinning rate is designated excessively as high speed, crystallization of molecule advancing too much with yarn-spinning process, when sufficient orientation drawing is not possible with the drawing which follows afterwards it occurs.

[0021] Drawing of ultrafine multifilament of this invention, postdraw which retracts the unstretched fiber once it is good doing, continuing between godet roll of 2 or more or without retracting once, drawing it is good. As for draw ratio, 2 to 4-fold is adopted usually. As for drawing temperature, 30 °C to 80 °C and preferably 35 °C to 70 °C are good. drawing temperature under 30 °C, yarn break occurring frequently case of the drawing, is a tendency where drawing which is continued becomes difficult. When drawing temperature exceeds 80 °C, becomes bad lubricity with such as drawing roll, single fiber break occurs frequently and stability is a tendency where the drawing becomes difficult. As for heat treatment after drawing, it is good to do with 90 °C to 200 °C and the preferably 100 °C to 190 °C.

【0022】本発明の極細マルチフィラメントの溶融紡糸温度は、240℃～320℃、好ましくは245℃～300℃、更に好ましくは250℃～280℃が採用される。本発明のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントは、人工皮革やスエード調繊維物に使用すると好適である。人工皮革に用いる場合には、例えば、繊維束を3～50mmに切断し、特開昭55-80582号公報や特開平6-316877号公報、特開平7-229071号公報に開示する方法で人工皮革とし、優れた易染性、耐摩耗性を有する人工皮革が得られる。スエード調繊維物として用いる場合には、通常の繊維物とした後サンディング加工などを施し、起毛することにより優れた風合いと、易染性、耐摩耗性を有するスエード調繊維物が得られる。

【0023】本発明のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントは、これらの用途に限定されるものではなく、単独あるいは他の繊維と混用して布帛として使用することも可能である。混用する他の繊維としては、ポリエステル、ポリアミド、セルロース、ウール、綿、絹、アセテート、ストレッチ繊維などのいずれか、もしくはこれらの混用であっても良い。混用の方法としては、経糸または緯糸に用いる交織織物、リバーシブル織物などの織物、トリコット、ラッセルなどの編物などがあげられる。その他、交織、合糸、交絡を施しても良い。特に、本発明のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントは、セルロース繊維との混用で優れた性能を発揮する。セルロース繊維として、綿、麻、レーヨン、銅アンモニアレーヨン、ポリノジックなどと混用し、100℃以下で染色しても良好な発色性が得られるのが特徴である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中主な測定値は以下の方法で測定した。

1) 極限粘度 [η]

極限粘度 [η] は、次の定義式に基づいて求められる値である。

[0022] As for melt spinning temperature of ultrafine multifilament of this invention, 240 °C to 320 °C and preferably 245 °C to 300 °C, furthermore preferably 250 °C to 280 °C is adopted. poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of this invention, when you use for artificial leather and sueding knit or woven fabric, is ideal. When it uses for artificial leather, it cuts off for example fiber bundle in 3 to 50 mm, in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 55 - 80582 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 316877 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 229071 disclosure disclosure it makes artificial leather with method, artificial leather which possesses ease of dyeing and wear resistance which are superior is acquired. When it uses, as sueding knit or woven fabric after making conventional knit or woven fabric, sanding processing etc is administered, sueding knit or woven fabric which possesses texture and ease of dyeing and wear resistance which are superior by gitting doing is acquired.

[0023] Poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of this invention, it is not something which is limited in these application, as cloth, also it is possible alone or other fiber and the blend to do and to use. It is good being a polyester, a polyamide, a cellulose, a wool, cotton, a silk, a acetate, a stretch fiber or other any, or these blend as other fiber which blend is done. As method of blend, you can list union weave, reversible weave or other weave, the tricot and raschel or other knit article etc which are used for warp or weft. In addition, it is good administering union twist, yarn blending and the entanglement. Especially, poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of this invention shows performance which is superior in blend of cellulose fiber. As cellulose fiber, cotton, linen, rayon, cuprammonium rayon and the polynosic etc and blend it does, dyes with 100 °C or below and fact that the good color development is acquired is feature.

[0024]

[Embodiment of Invention] This invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in Working Example. Furthermore, Working Example Chuzu it measured measured value with method below.

1) intrinsic viscosity [η]

As for intrinsic viscosity [η], basis being attached to next pre-defined equation, it is a value which is sought.

[0025]

[数1]

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} 1 / (C \times (\eta_r - 1))$$

【0026】定義式の η_r は、純度98%以上のo-クロロフェノールで溶解したポリトリメチレンテレフタレートの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。また、Cは上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。

2) 易染性

易染性の評価として、染料吸尽率と深色度(K/S)を測定した。

【0027】ポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントの一口編み地を用い、スコアロール400を2g/リットル含む温水を用いて70℃、20分間精練処理し、タンブラー乾燥機で乾燥させた。次いで、ピンテナーを用いて180℃、30秒間の熱セットを行ったものを染色性評価試料とした。染料吸尽率は、40℃から100℃に昇温後、更にその温度に1時間保持した後の染料吸尽率で評価した。染料は、カヤロンポリエステルブルー3RSF(日本化薬(株)製)を使用し、6%owf、浴比1:50で染色した。分散剤はニッカサンソルト7000(日華化学(株)製)を0.5g/リットル使用し、酢酸0.25mL/リットルと酢酸ナトリウム1g/リットルを加えPH5に調整した。

【0028】染料吸尽率は、染料原液の吸光度A、染色後の染液の吸光度aを分光光度計から求め、以下の式により求めた。なお吸光度当該染料の最大吸収波長である580nmでの値を採用した。

$$\text{吸尽率}(\%) = (A - a) / A \times 100$$

この測定で、吸尽率が80%以上であれば良好な易染性を有する。

【0029】染色の発色性は、K/Sを測定した。この値は、染色後のサンプル布帛の分光反射率Rを測定し、以下に示すクベルカームンク(Kubelka-Munk)の式から求めた。この値が大きいく程、発色性が良いことを示す。Rは、当該染料の最大吸収波長での値を採用した。

[0025]

[Mathematical Formula 1]

[0026] η_r of pre-defined equation is value which is divided with the viscosity of above-mentioned solvent itself which measured viscosity with the 35 °C of dilute solution of poly trimethylene terephthalate which is melted with o-chlorophenol of the purity 98 % or more, with same temperature relative viscosity is something which is defined. In addition, C is solute weight due to gram unit in the above-mentioned solution 100 ml.

2) ease of dyeing

As appraisal of ease of dyeing, dye exhaustion degree and color depth (K/S) were measured.

[0027] 70 °C and 20-minute scouring it treated making use of slip knit cloth of the poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament, making use of warm water which Scoural 400 2 g/liter is included, dried with tumbler dryer. Next, those which did heat set of 180 °C and 30 second making use of pin tenter were designated as dyeing behavior test sample. In 40 °C to 100 °C after temperature rise, furthermore in temperature 1 hour after keeping, you appraised dye exhaustion degree, with dye exhaustion degree. dye used Kayalon polyester blue 3RSF (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make), dyed with 6 %owf and ratio 1:50. Nicca Sansolt 7000 (Nicca Chemical Co. Ltd. (DB 69-055-7442) make) 0.5 g/liter you used dispersant, you adjusted pH 5 including acetic acid 0.25 ml / liter and sodium acetate 1 g/liter.

[0028] Dye exhaustion degree, absorbance A of dye starting liquid, sought absorbance a of dye liquid after dyeing from spectrophotometer, sought with formula below. Furthermore value with 580 nm which is a maximum absorption wavelength of absorbance this said dye was adopted.

$$\text{Absorption}(\%) = (A - a) / A \times 100$$

If with this measurement, absorption is 80 % or higher, it possesses the good ease of dyeing.

[0029] Color development of dyeing measured K/S. This value measured spectral reflectivity R of sample cloth after dyeing, sought from formula of Kubelka-Munk (Kubelka-Munk) which is shown below. Fact that extent and color development where this value is large are good is shown. R adopted value with maximum absorption wavelength of this said dye.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

この測定で、 K/S が2.0以上であれば良好な発色性を有する。

[0030] 3) 耐摩耗性

耐摩耗性の評価は、磨耗強度測定によった。測定法は、JIS-L-1096 (マーチンデール法) により行った。本試験で、磨耗回数が3000回以上であれば良好な磨耗耐久性を有する。5000回以上であれば優れた耐摩耗性を有する。

[0031]

【実施例1】 1, 3-プロパンジオールとジメチルテレフタレートから、定法により重合し極限粘度 $[\eta]$ 0.6のポリトリメチレンテレフタレートポリマーを得た。このポリトリメチレンテレフタレートポリマーを紡糸温度280℃にて、孔径0.1mmφで350ホールの孔を有する紡口を用い、吐出量17.5g/分で押し出した。紡口の吐出面以外の周辺を厚さ16mmの断熱板で遮蔽した紡糸部から紡糸し、紡口直下に冷却風を紡口面に向けて吹き付けながら吐出糸条を冷却した。この際、紡口面に吹き付ける冷却風の風速を0.4m/秒として、紡口直下1cmの雰囲気温度を80℃に調整した。この時、紡口吐出部の表面温度は、252℃であった。冷却した極細マルチフィラメント未延伸は、紡口下部25cmの位置で集束ガイドにより一本に集束し、1200m/分で巻き取り未延伸糸を得た。紡糸性は、約24時間糸切れもなく極めて安定していた。

【0032】 得られた未延伸糸を、ホットロール50℃、ホットプレート140℃、延伸倍率2.5倍、延伸速度600m/分で延伸を行い、52.5デニール/350フィラメントの延伸糸を得た。極細マルチフィラメントの単繊維繊度は、0.15デニール、強度3.1g/d、伸度25%であった。本実施例の極細マルチフィラメントの100℃に於ける染料吸尽率は、87%、 K/S は21であった。この結果は、比較として特公昭63-526号公報で得られた同一単繊維繊度のポリエチレンテレフタレートからなる極細マルチフィラメントを130℃、60分間染色した場合の染料吸尽率が91%、 K/S が21であることから、極めて易染性といえる。

【0033】 このポリトリメチレンテレフタレートからなる極細マルチフィラメントを、長さ5mmに切断した短繊維を用い、特開昭55-80582号公報の実施例1に準じてスエード

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

If with this measurement, K/S is 2.0 or greater, it possesses the good color development.

[0030] 3) wear resistance

Appraisal of wear resistance depended on wear strength measurement. It did measurement method, with JIS-L-1096 (Martindale method). If with this test, wear number of times is 3000 time or greater, it possesses good wear durability. If it is a 5000 time or greater, it possesses wear resistance which is superior.

[0031]

[Working Example 1] You polymerized from 1,3-propanediol and dimethyl terephthalate, with fixed method and acquired poly trimethylene terephthalate polymer of intrinsic viscosity $[\eta]$ 0.6. This poly trimethylene terephthalate polymer with spinning temperature 280℃, extrusion it is with extrusion amount 17.5 g/minute making use of spinneret which possesses hole of 350 hole with hole diameter 0.1 mm. While with thermally insulating sheet of thickness 16 mm spinning doing periphery other than discharge surface of spinneret from spinning part which shield is done, blowing to spinneret directly below cooling air destined for spinneret face, it cooled the extruded yarn. In this case, atmospheric temperature of spinneret directly below 1 cm was adjusted 80℃ with their speed of cooling air which is blown to spinneret face as 0.4 m/sec. This time, surface temperature of spinneret exit was 252℃. At position of spinneret bottom 25 cm converging it did ultrafine multifilament undrawn which it cooled, in one with converging guide, acquired windup unstretched fiber with 1200 m/min. spinning property quite stabilized without either approximately 24 hours yarn break.

[0032] Unstretched fiber which it acquires, drawing was done with hot roll 50℃, the hot plate 140℃, draw ratio 2.5 times and drawing velocity 600 m/min, drawn fiber of 52.5 denier / 350 filament was acquired. single filament fineness of ultrafine multifilament, was 0.15 denier, strength 3.1 g/d and elongation 25%. As for dye exhaustion degree in 100℃ of ultrafine multifilament of this working example, as for the 87% and K/S it was a 21. Result, ultrafine multifilament which consists of polyethylene terephthalate of same single filament fineness which is acquired with Japan Examined Patent Publication Sho 63-526 disclosure as comparison 130℃ and 60-minute from fact that 91% and K/S are 21, can call the dye exhaustion degree when you dye quite ease of dyeing.

[0033] Sueding artificial leather was made making use of short fiber which cuts off ultrafine multifilament which consists of this poly trimethylene

調人工皮革を作った。得られた人工皮革は、高級感のある表面性と良好な風合いを有していた。耐磨耗性をマーチンデール法で測定したところ、9000回と抜群の耐磨耗性を有していた。

【0034】

【実施例2～4、比較例1～5】極限粘度 $[\eta]$ と紡糸性、及びこの極細マルチフィラメントを用いて得られた人工皮革の耐磨耗性について説明する。実施例1において、用いるポリトリメチレンテレフタレートポリマーの極限粘度 $[\eta]$ 及び吐出量を異ならせて単繊維繊度の異なる繊維の紡糸を行った。また、比較例として、ポリエチレンテレフタレートポリマーを同様に紡糸した。紡糸性を表1に示す。

【0035】これらの極細マルチフィラメントから、実施例1同様に人工皮革を作った。得られた耐磨耗性を表1に示す。表1から明らかなように、極限粘度 $[\eta]$ が0.4～0.8のポリトリメチレンテレフタレートポリマーを用いた場合に、良好な紡糸性と優れた易染性、耐磨耗性の人工皮革が得られた。

【0036】

terephthalate, in length 5 mm, according to Working Example 1 of the Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-80582 disclosure. artificial leather which is acquired had had surface property and good texture which have high class feel. When wear resistance was measured with Martindale method, it had possessed 9000 time and wear resistance of pullout.

[0034]

[Working Example 2 to 4 and Comparative Example 1 to 5] You explain concerning wear resistance of artificial leather which is acquired making use of intrinsic viscosity $[\eta]$ and spinning property, and this ultrafine multifilament. In Working Example 1, making intrinsic viscosity $[\eta]$ and extrusion amount differ of poly trimethylene terephthalate polymer which is used, it did yarn-spinning of fiber where single filament fineness differs. In addition, polyethylene terephthalate polymer spinning was done in same way as the Comparative Example. spinning property is shown in Table 1.

[0035] From these ultrafine multifilament, Working Example 1 artificial leather was made in same way. wear resistance which is acquired is shown in Table 1. As been clear from Table 1, when intrinsic viscosity $[\eta]$ uses poly trimethylene terephthalate polymer of the 0.4 to 0.8, good spinning property artificial leather of ease of dyeing and wear resistance which are superior acquired.

[0036]

【表 1】

	ポリマー 種類	極限粘度 [η]	単繊維織度 デニール	紡糸性	染料吸尽率 %	発色性 K/S	耐磨耗性 回	表面品位
実施例 2	PTT	0.75	0.15	良好	85	21	9000	良好
実施例 3	PTT	0.50	0.10	良好	90	22	6000	良好
実施例 4	PTT	0.45	0.09	良好	91	21	5000	良好
比較例 1	PTT	0.85	0.30	良好	68	17	9500	不良
比較例 2	PTT	0.85	0.15	不良	--	--	--	--
比較例 3	PTT	0.35	0.15	不良	--	--	--	--
比較例 4	PET	0.55	0.15	良好	38	13	2000	良好
比較例 5	PET	0.45	0.10	良好	40	13	1000	良好

ポリマー種類 PTT: ポリトリメチレンテレフタレート
PET: ポリエチレンテレフタレート

[Table 1]

【0037】

【発明の効果】本発明のポリトリメチレンテレフタレート極細マルチフィラメントは、従来の極細マルチフィラメントの欠点を改良し、易染性、堅牢性と耐磨耗性に優れた人工皮革、スエード調編織物用として有用である。また、本発明の製造法によれば、ポリトリメチレンテレフタレートの極細マルチフィラメントが工業的に安定に製造可能である。

[0037]

[Effects of the Invention] It is useful as artificial leather and one for sueding knit or woven fabric to which poly trimethylene terephthalate ultrafine multifilament of this invention improves deficiency of conventional ultrafine multifilament, is superior in ease of dyeing, the fastness and wear resistance. In addition, according to production method of this

invention, ultrafine multifilament of the poly
trimethylene terephthalate in industrially is producible
in stability.